

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

28.01.00

09/869706

PCT/NL 99/00814

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

NL 99/814

4

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 09 FEB 2000

WIPO PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 30 december 1998 onder nummer 1010926,

ten name van:

**INSTITUUT VOOR AGROTECHNOLOGISCH ONDERZOEK (ATO-DLO)**

te Wageningen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Werkwijze voor de bereiding van zetmeeldeeltjes",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Rijswijk, 28 januari 2000.

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,  
voor deze,

P.J.C. van den Nieuwenhuijsen.

## Uittreksel

De onderhavige uitvinding betreft een werkwijze voor het bereiden van zetmeeldeeltjes in een twee-fasensysteem, welke werkwijze ten minste de volgende stappen omvat:

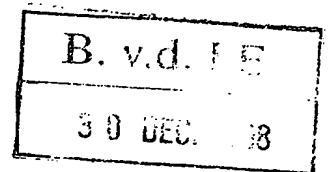
- 5 a) het bereiden van een eerste fase omvattende een dispersie van zetmeel in water;
- b) het bereiden van een dispersie of emulsie van de eerste fase in een tweede vloeibare fase, met dien verstande dat de tweede fase geen water is;
- c) het verknopen van het in de eerste fase aanwezige zetmeel;
- 10 d) het afscheiden van de aldus ontstane zetmeeldeeltjes.

Volgens een eerste aspect van de uitvinding bestaat de tweede fase uit een hydrofobe vloeistof en bestaat stap b) uit het vormen van een olie-in-water emulsie, welke vervolgens geïnverteerd wordt naar een water-in-olie emulsie.

- Volgens een tweede aspect van de uitvinding bestaat de tweede fase uit een
- 15 met water mengbaar non-solvent voor zetmeel.

Met deze werkwijze kunnen op gecontroleerde wijze zetmeeldeeltjes worden geproduceerd met een zeer geringe deeltjesgrootte.

## Werkwijze voor de bereiding van zetmeeldeeltjes



De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het berei-  
den van zetmeeldeeltjes waarmee op eenvoudige wijze kleine zetmeeldeeltjes met een  
deeltjesgrootte van 50 nm tot enkele mm kunnen worden verkregen. Vooral kleine  
zetmeeldeeltjes met een deeltjesgrootte van 50 nm tot 100  $\mu$ m, zogenaamde nano- of  
microdeeltjes, zijn zeer gewenst voor een breed aantal toepassingen. Kleine zetmeel-  
deeltjes kunnen worden toegepast in de farmacie, cosmetica, voeding, verven, coa-  
tings, papier, inkten, en vele andere toepassingen.

Tot nu toe werden dergelijke kleine deeltjes bereid uitgaande van polymeren  
door middel van (meervoudige) emulsie verknoping oftewel oplosmiddel evaporatie,  
sproeidrogen, en andere (Jiugao, Y. et al., Starch 46 (1994) 252; Arshady, R., Pol.  
Eng. Sci., 29 (1989), 1747). Een aantal routes worden beschreven in de volgende  
patenten: PCT/GB/01735, PCT/GB95/00686, PCT/GB93/01692, PCT/GB92/01421,  
EP 0213303 B1. In EP 0213303 B1 wordt uitgegaan van twee niet mengbare wateri-  
ge vloeistoffasen. In het geval van emulsie verknoping is veel mechanische energie  
nodig en is het zeer lastig de deeltjes af te scheiden en te zuiveren hetgeen leidt tot  
hoge productie kosten (bijv. in PCT/GB93/01692). Ook evaporatie en sproeidrogen  
zijn dure technieken die het gebruik van grote hoeveelheden (veelal organische,  
vluchtige) oplosmiddelen vereisen. Er wordt steeds uitgegaan van een in water opge-  
lost polymeer of zetmeel. In PCT/GB95/00686 wordt uitgegaan van een combinatie  
van een water-oplosbaar en een water onoplosbaar polymeer. Beiden zijn echter  
opgelost in twee verschillende oplosmiddelen.

De onderhavige uitvinding verschaft nu een werkwijze voor de bereiding van  
zetmeeldeeltjes uitgaande van een twee-fasensysteem met zetmeel als een derde  
hoofdcomponent. De werkwijze omvat ten minste de volgende stappen:

- a) het bereiden van een eerste fase omvattende een dispersie van zetmeel in water;
- b) het bereiden van een dispersie of emulsie van de eerste fase in een tweede vloeibare fase, met dien verstande dat de tweede fase geen water is;
- c) het verknopen van het in de eerste fase aanwezige zetmeel;

d) het afscheiden van de aldus ontstane zetmeeldeeltjes.

Onder zetmeel wordt volgens de onderhavige uitvinding natief zetmeel, granulair zetmeel, fracties en derivaten van zetmeel en agrarische grondstoffen die rijk zijn aan zetmeel (met minimaal 80% zetmeel w/w), zoals tarwebloem, verstaan. Het  
 5 zetmeel kan afkomstig zijn van allerlei natuurlijke bronnen zoals tarwe, maïs, amylo-  
 maïs, wasmaïs, aardappel, quinoa, rijst, etc.

Bij voorkeur is het zetmeel granulair zetmeel dat natief of gemodificeerd kan zijn, bijvoorbeeld fysisch, chemisch of enzymatisch gemodificeerd. Het zetmeel hoeft niet koud oplosbaar in water te zijn. Eventueel kan het zetmeel ook geheel of gedeel-  
 10 telijk verstijfseld of gesmolten zijn. Ook kan een mengsel van verschillende typen zetmeel worden gebruikt. Zo kan aan natief zetmeel gedeeltelijk oplosbaar, (voor-)  
 )verstijfseld of gemodificeerd zetmeel worden toegevoegd.

Ook gedeeltelijk of geheel gefractioneerd zetmeel, zoals aan amylose of juist aan amylopectine verrijkt zetmeel, komen in aanmerking. Als derivaten komen in  
 15 aanmerking gedeeltelijk of geheel gehydrolyseerd zetmeel, zoals maltodextrines, waarbij de hydrolyse onder invloed van hitte of zuur, basisch of enzymatisch kan zijn, geoxideerd zetmeel, (carboxy, dialdehyde, etc.), gecarboxyleerd, gechloreerd, gesulfateerd, gehydrofobiseerd (esters, zoals acetaat, succinaat, half-esters, fosfaat esters) en gefosfateerd zetmeel, zetmeelethers (hydroxyalkyl), e.d. Verder kunnen ook  
 20 zetmelen gebruikt worden met combinaties van de bovengenoemde modificaties, i.e. bi- of multifunctioneel zetmeel. De derivaten kunnen ook granulair zijn.

Als hulpstoffen kunnen andere koolhydraten of polymeren gebruikt worden. Deze hulpstoffen bedragen tot maximaal 15%, bij voorkeur 1-10% (w/w op basis van droge stof zetmeel). Onder deze hulpstoffen vallen met name andere koolhydraten  
 25 zoals alginaten, pectines en carboxymethylcellulose.

Volgens een eerste aspect van de onderhavige uitvinding is de tweede fase een hydrofobe fase. Deze tweede fase wordt zodanig in de eerste fase (zetmeel-in-water) gedispergeerd of geëmulgeerd dat een olie-in-water (O/W) emulsie ontstaat (stap b)i)). Deze O/W-emulsie wordt vervolgens geïnverteerd naar een water-in-olie (W/O)  
 30 emulsie (stap b)ii)). Dit proces wordt in deze aanvraag aangeduid als "fase-inversie". In de W/O-emulsie bestaat de waterfase uit de eerste fase van water-in-zetmeel. Het zetmeel kan hier granulair, gedeeltelijk verstijfseld of opgelost zijn. Na de fase-inver-

sie stap worden de zetmeeldeeltjes verknoopt en vervolgens afgescheiden.

De verknopingsreactie kan reeds voor of tijdens de fase-inversie gestart worden. Deze methode kan met name worden toegepast wanneer de omstandigheden van de verknopingsreactie zodanig zijn dat de verknopingsreactie langzaam verloopt.

- 5 Volledige verknoping vindt in het algemeen na de fase-inversie plaats.

Het zetmeel hoeft aan het begin van de werkwijze nog niet volledig verstijfseld te zijn. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt tijdens, voor of na de fase-inversie de gedeeltelijke of volledige verdere verstijfseling van het granulaire zetmeel teweeg gebracht. Het zetmeel kan tijdens de verknoping gedeelte-  
 10 lijk granulair blijven. De verstijfseling kan geschieden door middel van de temperatuurverhoging of het toevoegen van zouten, zoals hydroxides, of een combinaties hiervan.

- Het is voordelig indien in stap b) de verhouding hydrofobe fase:water in de O/W emulsie in de orde grootte ligt van 80:20 tot 20:80. Bij voorkeur ligt de verhou-  
 15 ding hydrofobe fase:water in de O/W emulsie tussen 60:40 tot 40:60 (v/v).

Als hydrofobe fase zijn alle niet met water mengbare vloeistoffen geschikt. Voorbeelden hiervan zijn koolwaterstoffen (alkanen, cycloalkanen), ethers, esters, halogeenkoolwaterstoffen, di- en triglycerides, vetten, wassen en oliën. Voorbeelden van oliën of vetten zijn palmolie, kernelolie, zonnebloemolie, en slaolie. Een aantal  
 20 apolaire vloeistoffen zijn octaan, dodecaan, toluen, decaline, xyleen, hogere alcoholen zoals pentanol en octanol, of een mengsel hiervan. Bij voorkeur worden paraffine olie, hexaan, of cyclohexaan gebruikt. Bij voorkeur ligt de viscositeit van de hydrofobe fase dicht bij de viscositeit van de zetmeel-water fase. De mengbaarheid van de water-zetmeel fase met de hydrofobe fase dient bij voorkeur zo laag mogelijk te zijn.

- 25 Bij voorkeur wordt de O/W emulsie gestabiliseerd met behulp van een surfactant. Fase-inversie, i.e. de inversie van O/W emulsie naar een W/O emulsie (stap b)ii)), kan plaatsvinden op verschillende manieren. 1) Indien een surfactant wordt gebruikt die temperatuurgevoelig is, kan de fase-inversie geïnduceerd worden door het verhogen van de temperatuur. 2) De O/W emulsie kan gedestabiliseerd worden  
 30 door het toevoegen van een andere surfactant. Deze surfactant stabiliseert een W/O emulsie. 3) Fase-inversie kan worden verkregen door het toevoegen van een hydrofobe vloeistof. 4) Fase-inversie kan ook verkregen worden met behulp van de additie

van zouten.

Als eerste kan genoemd worden de fase-inversie door middel van het verhogen van de temperatuur. Bij het verhogen van de temperatuur treedt een verschuiving van de surfactant moleculen op aan het O/W grensvlak in de richting van de oliefase. Dit heeft tot gevolg dat de bescherming die de polaire kop geeft tegen coalescentie van de hydrofobe fase, ook afneemt. Bij een bepaalde temperatuur, die afhankelijk is van bijvoorbeeld de hydrofobe fase, type surfactant en type en concentratie zetmeel in de waterfase, is de bescherming zo ver afgenomen dat alle oliedruppeltjes coalesceren en de emulsie omslaat oftewel inverteert van O/W naar W/O.

De fase-inversie temperatuur (PIT) is afhankelijk van het gekozen (water/zetmeel)/olie(hydrofobe fase)/surfactant systeem. Voor de betreffende surfactant geldt dat deze bij voorkeur een gelijke affiniteit voor water en de hydrofobe fase, bijv. een olie, moet hebben. Dit komt tot uiting in de HLB-waarde (hydrofiel-lipofiel-balans): Bij voorkeur worden surfactants gebruikt met een HLB-waarde van 8 tot 20, met meer voorkeur van 10 tot 15. Hoe hoger de HLB-waarde, des te groter is de affiniteit van de surfactant voor de waterfase. Indien deze waarde te hoog wordt, is een veel grotere temperatuurverhoging (of toevoegen van surfactant of hydrofobe vloeistof of zout) noodzakelijk om fase-inversie mogelijk te maken of vindt zelfs in zijn geheel geen fase-inversie meer plaats.

In principe kunnen allerlei surfactants of emulsifiers gebruikt worden, zoals vetzuurmonoglycerides zoals Dimodan, Acidan (gedistilleerd monoglyceride) en glycerolmonostearaat, citroen-, melk-, en azijnzuuresters van vetzuren (Cetodan, Lactodan, Panodan, Promodan), propyleenglycolesters van vetzuren (Triodan), sorbitan monolaureaat, sorbitan monopalmitaat, calcium stearaat, geethoxyeerde en gesucinylerde monoglycerides, glucose en sucrose esters; tevens vetzure alcoholen (cetanol, palmitol, stearyl alcohol), vrije vetzuren, lipiden, fosfolipiden, lecithine, glycolipiden, glycolen. Voorbeelden van zeer geschikte surfactants zijn die met een polaire polyoxyethyleen-kop. Dergelijke surfactants worden met name op de markt gebracht onder de merknaam Tween. Bij voorkeur wordt Tween-85 (polyoxyethyleen (20) sorbitan-trioleaat,  $HLB = 11 \pm 1$ ) gebruikt.

Zoals eerder gezegd: De temperatuur waarbij de fase-inversie plaatsvindt is afhankelijk van diverse factoren, zoals het type en in mindere mate de concentratie

60 °C.

De wijze van verknopen, bij deze methode, komt overeen met die welke hiervoor beschreven is. Per mol anhydroglucose-eenheid past men bij voorkeur 5 tot 1000 mmol, bij voorkeur 20-500 mmol, verknopingsmiddel toe.

5 Ook bij deze werkwijze geldt dat het zetmeel aan het begin van de werkwijze nog niet volledig verstijfseld hoeft te zijn. Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de uitvinding wordt tijdens, voor of na het toevoegen van het non-solvent aan de eerste fase de gedeeltelijke of volledige verdere verstijfseling van het granulaire zetmeel teweeg gebracht. Het zetmeel kan tijdens de verknoping gedeeltelijk granulair  
10 blijven.

De deeltjesgrootte van deze deeltjes ligt tussen 50 nm – 100 µm. De deeltjesgrootte is ondermeer afhankelijk van zetmeel en verknoper type en concentratie, reactietijd en het type non-solvent. Ook deze werkwijze biedt het voordeel dat door het aanpassen van de procesomstandigheden, waaronder de verschillende componen-  
15 ten, de deeltjesgrootte kan worden ingesteld.

Na de verknoping kunnen op zeer eenvoudige wijze de deeltjes afgescheiden worden door middel van centrifugeren of affiltreren en drogen. Eventueel wordt wat extra non-solvent toegevoegd om het systeem te destabiliseren. De deeltjes kunnen in suspensie, na gedeeltelijk drogen, rechtstreeks in toepassingen gebruikt worden. De  
20 deeltjes kunnen gedroogd worden aan de lucht, al dan niet na wassen met water, ethanol of aceton, etc., of met bestaande droogtechnieken, zoals walsdrogen, vriesdrogen of sproeidrogen.

Een ander voordeel van deze methode van deeltjes bereiding is dat geen surfactants vereist zijn en geen zuur of zout om de deeltjes te kunnen afscheiden.  
25 Hierdoor is hergebruik van de non-solvent ook mogelijk op eenvoudige wijze.

De zetmeeldeeltjes kunnen, onder andere, worden toegepast in papier, textiel, explosieven, schuimen, lijmen, hot melts, wasmiddelen, hydrogelen, meststoffen, voedingsmiddelen, geur- en smaakstoffen, farmaceutische en cosmetische producten, tissues, bodemverbeteraars, bestrijdingsmiddelen, coatings, verven, inkten, toners,  
30 organische reacties, katalyse, keramiek, diagnostica. De te gebruiken hoeveelheden zijn voor de betreffende toepassing gebruikelijke hoeveelheden.



**Voorbeeld 1**

13 g Paselli SA2 (Avebe) werd gedispergeerd in 80 g water met 10 g NaCl. De dispersie werd toegevoegd aan 110 g paraffine olie met 7 g Tween-85. De O/W emulsie werd op 22 °C gebracht. Vervolgens werd 0.21 g NaOH en 1.2 ml Epi-  
5 chloorhydrine (ECH) in 2 ml water toegevoegd en het geheel werd verwarmd tot 50 °C. De fase-inversie temperatuur, PIT2 (na toevoegen loog en dus tijdens verknopen), van de emulsie was 25 °C. De reactietijd bedroeg enkele uren.

Om de scheiding te initiëren werd 0.52 ml 37% HCl en 50 ml water toegevoegd. De temperatuur werd op 21 °C gebracht. Dit is de fase-inversie temperatuur  
10 na neutraliseren emulsie (PIT3). De fase-inversie temperatuur voor toevoegen van zuur, PIT2, ligt gebruikelijk iets hoger dan PIT3. De deeltjes konden op eenvoudige en snelle wijze gecentrifugeerd of afgefiltreerd worden. Met behulp van licht microscopie werd een schatting van de deeltjes grootte gemaakt (< 600 nm). De deeltjes zijn sferisch.

15

**Voorbeeld 2**

60 g Paselli SA2 (Avebe) werd gedispergeerd in 400 g water met 45 g NaCl. De dispersie werd toegevoegd aan 500 g paraffine olie met 35 g Tween-85. De O/W emulsie werd op 20 °C gebracht. 0.21 g NaOH en 1.2 ml Epichloorhydrine (ECH) in  
20 2 ml water werd toegevoegd en het geheel werd verwarmd tot 50 °C. De PIT2 van de W/O emulsie was 25 °C. De reactietijd bedroeg 16 h.

Om de scheiding te initiëren werd 5 g 37% HCl in 200 ml water toegevoegd. De temperatuur werd op 20 °C gebracht. De deeltjes konden op eenvoudige en snelle wijze gecentrifugeerd of afgefiltreerd worden. Met behulp van licht microscopie werd  
25 een schatting van de deeltjes grootte gemaakt (< 600 nm). De deeltjes zijn sferisch.

**Voorbeeld 3**

60 g Paselli SA2 (Avebe) werd gedispergeerd in 400 g water met 10 g NaCl. De dispersie werd toegevoegd aan 500 g paraffine olie met 35 g Tween-85. De O/W  
30 emulsie werd op 20 °C gebracht. De fase-inversie temperatuur, PIT1, voor verknoping van deze emulsie bedraagt 25 °C. 0.95 g NaOH in 3 ml water en 30 g trinatrium trimetafosfaat (TNTP) werden toegevoegd en het geheel werd verwarmd tot 55

°C. De fase-inversie vond plaats bij 25 °C. De reactietijd bedroeg 3.5 h.

Om de scheiding te initiëren werd 2.4 g 37% HCl in 200 ml water toegevoegd. De temperatuur werd verlaagd tot onder 25 °C (*i.e.* PIT3). De deeltjes werden gescheiden door middel van afwisselend te verhitten en te koelen, rond een temperatuur van 20 °C (fase-inversie temperatuur na neutraliseren, *i.e.* PIT3)). Met behulp  
5 van licht microscopie werd een schatting van de deeltjes grootte gemaakt (< 600 nm).

#### Voorbeeld 4

200 g Paselli SA2 (Avebe) werd gedispergeerd in 1 l water met 70 g TNTP.  
10 De dispersie werd toegevoegd aan 1000 ml paraffine olie met 40 g Tween-85. De O/W emulsie werd op 20 °C gebracht. De fase-inversie vond plaats bij 25 °C (PIT2; PIT1 is 24 °C). 2.5 g NaOH in 10 ml water werd toegevoegd en het geheel werd verwarmd tot 50 °C. De reactietijd bedroeg 16 h.

Om de scheiding te initiëren werd 6.25 g 37% HCl in 500 ml water toegevoegd. De temperatuur werd verlaagd tot onder 22 °C (PIT3). De deeltjes werden gescheiden door afwisselend te verhitten en te koelen rond een temperatuur van 22 °C (fase-inversie temperatuur na neutraliseren, *i.e.* PIT3)). Met behulp van licht microscopie werd een schatting van de deeltjes grootte gemaakt (< 600 nm). De deeltjes zijn sferisch.

20

#### Voorbeeld 5

6 g Paselli SA2 werd gedispergeerd in 40 g water met 3 g NaCl. De dispersie werd toegevoegd aan 55 g paraffine olie met 3.5 g Tween-85. De O/W emulsie werd op 20 °C gebracht. 0.314 g NaOH in 2 ml water werd toegevoegd. Vervolgens werd  
25 0.3 g GMAC (cationisch reagens) in 2 ml water toegevoegd met 1 ml ECH. Het geheel werd verwarmd tot 50 °C. De reactietijd bedroeg 6 h.

Om de scheiding te initiëren werd 0.79 g 37% HCl in 20 ml water toegevoegd. De temperatuur werd verlaagd tot onder 30 °C. De PIT3 bedroeg 30 °C. Met behulp van licht microscopie werd een schatting van de deeltjes grootte gemaakt. De  
30 PIT3 kon worden verlaagd door toevoegen van NaCl.

**Voorbeeld 6**

In een bekersglas met bovenroerder werd 12 g natief aardappel zetmeel (PN) in demiwater (600 ml) gedispergeerd. Aan de zetmeeldispersie werd loog toegevoegd (2 g in 25 ml demiwater) totdat een homogene dikke geleachtige massa werd verkregen zonder klonten. Vervolgens werd ethanol (EtOH, 450 ml) rustig in de zetmeel-water fase gebracht totdat er een (melkachtig, wit) twee-fasensysteem gevormd werd. Nadat een stabiele situatie was verkregen, werd er 4 g TNTP toegevoegd. De reactie werd uitgevoerd bij kamertemperatuur gedurende 24 h. Na reactie werd er ethanol (250 ml) bijgevoegd totdat er een bezinksel ontstond van water met de zetmeeldeeltjes en een EtOH-water bovenlaag. De EtOH-water laag werd afgegoten. Eventueel kan eerst gecentrifugeerd worden (3 min bij 3000 rpm). Eventueel wordt de zetmeellaag nog een aantal malen gewassen met water totdat vrijwel alle EtOH is verdwenen. Uit lichtmicroscopie bleek dat het zetmeel gedeeltelijk verstijfseld was en rest granules bevatte.

15

**Voorbeeld 7**

In een bekersglas met bovenroerder werd 500 g natief aardappel zetmeel (PN) in demiwater (25 l) gedispergeerd. Aan de zetmeeldispersie werd loog toegevoegd (333 g), totdat een homogene dikke geleachtige massa werd verkregen zonder klonten. Vervolgens werd ethanol (EtOH, 10.4 l) rustig in de zetmeel-water fase gebracht totdat er een (melkachtig, wit) twee-fasensysteem gevormd werd. Nadat een stabiele situatie was verkregen, werd er 366.7 g TNTP toegevoegd. De reactie werd uitgevoerd bij kamertemperatuur gedurende 24 h. De EtOH - water laag werd zoveel mogelijk afgegoten nadat de deeltjes een bezinksel hadden gevormd. De water - zetmeel laag werd gesproeidroogd met een Niro Mobile Minor Sproeidroger (stand 2 bij 150 °C). De deeltjes grootte bepaald met electron microscopie was circa 1-10 µm.

25

**Voorbeeld 8**

In een bekersglas met bovenroerder werd 18 g natief was maïs zetmeel (WCN) in demiwater (600 ml) gedispergeerd. Aan de zetmeeldispersie werd loog toegevoegd (6 g in 25 ml demiwater) totdat een homogene dikke geleachtige massa werd verkregen zonder klonten. Vervolgens werd ethanol (EtOH, 250 ml) rustig in de zetmeel-

30

water fase gebracht totdat er een (melkachtig, wit) twee-fase systeem gevormd werd. Nadat een stabiele situatie was verkregen, werd er 4 g TNTP toegevoegd. De reactie werd uitgevoerd bij kamer temperatuur gedurende 24 h. Na reactie werd er ethanol (156 ml) bijgevoegd totdat er een bezinksel ontstond van water met de zetmeeldeel-  
 5 tjes en een EtOH-water bovenlaag. Tijdens het toevoegen werd een ultrasoonbad gebruikt. De EtOH-water laag werd afgegoten. Eventueel kan gecentrifugeerd worden (3 min bij 3000 rpm). Eventueel wordt de zetmeellaag nog een aantal malen gewassen met water totdat vrijwel alle EtOH is verdwenen.

#### 10 Voorbeeld 9

Op identieke wijze als voorbeeld 7, 8 en 9 werden deeltjes gemaakt van Floc-gel en Paselli SA2 zetmeel (Avebe). De hoeveelheden toegevoegd EtOH voor de scheiding (2de hoeveelheid) bedroegen echter 230 en 255 ml, respectievelijk.

#### 15 Voorbeeld 10

100 g kationisch zetmeel (Avebe, DS = 0.044) werd gedispergeerd in ca. 300 ml water. Hieraan werd 20 g ECH toegevoegd en 150 mg  $H_2SO_4$ . Vervolgens werd de zetmeelsuspensie gedurende 4 uur bij 70 °C gehouden om het ECH zuur te koppelen aan het zetmeel. Tegelijkertijd werd het zetmeel verstijfseld. Daarna werd de  
 20 zetmeeloplossing afgekoeld tot kamertemperatuur.

Vervolgens werd ca. 300 ml ethanol toegevoegd; bij deze verhouding water/ethanol trad fasenscheiding op wat te zien was aan het troebel worden van de oplossing en tevens met lichtmicroscopie. Zodra fasenscheiding optrad werd de pH omhoog gebracht door langzaam toevoegen van een oplossing van 1 g NaOH in een  
 25 50 ml van een 1:1 water/ethanol mengsel. Hierdoor werd de crosslinkreactie gestart. Na 18 uur werd extra ethanol toegevoegd, waarna de gecrosslinkte zetmeeldeel-  
 tjes uit de ethanol verwijderd werden door centrifugeren. De deeltjes werden gewassen en ingedikt tot een suspensie van ca. 30% vaste stof.

### Conclusies

1. Werkwijze voor het bereiden van zetmeeldeeltjes in een twee-fasensysteem,  
5 welke werkwijze ten minste de volgende stappen omvat:
  - a) het bereiden van een eerste fase omvattende een dispersie van zetmeel in water;
  - b) het bereiden van een dispersie of emulsie van de eerste fase in een tweede vloeibare fase, met dien verstande dat de tweede fase geen water is;
  - 10 c) het verknopen van het in de eerste fase aanwezige zetmeel;
  - d) het afscheiden van de aldus ontstane zetmeeldeeltjes.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de tweede fase een hydrofobe fase is, welke werkwijze de volgende stappen omvat:
  - 15 a) het bereiden van een eerste fase omvattende een dispersie van zetmeel in water;
  - b)
    - i) het dispergeren of emulgeren van de tweede fase in de eerste fase, zodanig dat een olie-in-water emulsie verkregen wordt;
    - ii) het inverteren van de olie-in-water emulsie naar een water-in-olie emulsie;
  - 20 c) het verknopen van het in de eerste fase aanwezige zetmeel;
  - d) het afscheiden van de aldus ontstane zetmeeldeeltjes.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij voor, tijdens of na stap b)ii) het zetmeel geheel of gedeeltelijk verstijfseld wordt.  
25
4. Werkwijze volgens conclusie 2, waarbij in stap b) i) de verhouding hydrofobe fase/water 80/20 tot 20/80, bij voorkeur 60/40 tot 40/60 is.
5. Werkwijze volgens conclusie 2, 3 of 4, waarbij de olie-in-water emulsie een  
30 surfactant bevat.
6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij de surfactant een HLB-waarde van 8

tot 20, bij voorkeur van 10 tot 15 heeft.

- 5
7. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, waarbij stap b) ii) het verhogen van de temperatuur van de olie-in-water emulsie totdat inversie optreedt, omvat.
8. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, waarbij stap b) ii) het toevoegen van een tweede surfactant aan de olie-in-water emulsie omvat, zodanig dat inversie naar een water-in-olie emulsie optreedt.
- 10
9. Werkwijze volgens conclusie 5 of 6, waarbij stap a) ii) het toevoegen van een hydrofobe vloeistof aan de olie-in-water emulsie omvat, zodanig dat inversie naar een water-in-olie emulsie optreedt.
- 15
10. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de tweede fase een met water mengbaar non-solvent voor zetmeel is, welke werkwijze omvat:
- a) het bereiden van een eerste fase omvattende een dispersie van zetmeel in water;
- b) het toevoegen van de tweede fase aan de eerste fase, zodat fasenscheiding optreedt;
- 20
- c) het verknopen van het in de eerste fase aanwezige zetmeel; en
- d) het afscheiden van de aldus ontstane zetmeeldeeltes.
11. Werkwijze volgens conclusie 10, waarbij het met water mengbare non-solvent voor zetmeel ethanol of aceton is, bij voorkeur ethanol is.
- 25
12. Werkwijze volgens conclusie 10 of 11, waarbij het zetmeel voor, tijdens of na stap b) of c) geheel of gedeeltelijk verstijfseld wordt.
13. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het zetmeel
- 30
- bestaat uit gedeeltelijk gemodificeerd zetmeel.
14. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het gehalte aan

zetmeel in de eerste fase, 1-50 gew. %, bij voorkeur 5 tot 25 gew. % is.

15. Werkwijze volgens één van de voorgaande conclusies, waarbij het verknopen wordt uitgevoerd met behulp van een verknopingsmiddel, dat bij voorkeur trinatrium-  
5 trimetafosfaat of epichloorhydrine is.